PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

07-278710

(43)Date of publication of application: 24.10.1995

(51)Int.CI.

C22C 21/00

(21)Application number: 06-070706

(71)Applicant: FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE

(22)Date of filing:

08.04.1994

(72)Inventor: ONDA TOKINORI

(54) AL BRAZING SHEET

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce an Al brazing sheet good in corrosion resistance and high in strength, in a core material in which one side is coated with a brazing filler metal and the other side with a sacrificial material by forming the core material, brazing filler metal and sacrificial material respectively of Al alloys having a specified compsn. CONSTITUTION: At the time of forming an Al brazing sheet of a core material, a brazing filler metal applied on one side of the core material and a sacrificial material applied on the other side of the core material, as the brazing filler metal, an Al-Si alloy is used. Moreover, as the core material, an Al alloy contg., by weight, 0.05 to 1.2% Si, 0.05 to 0.8% Fe, 0.1 to 1.0% Cu, 0.3 to 1.5% Mn, and the balance Al with inevitable impurities is used. As the sacrificial material, an Al alloy contg. 0.3 to 0.8% Si, 0.1 to 4.0% Mg, 0.1 to 0.5% Cu, and the balance Al with inevitable impurities is used. Thus, the Al brazing sheet excellent in corrosion resistance and furthermore having high mechanical strength can be obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

·(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

庁内整理番号

(11)特許出願公開番号

特開平7-278710

(43)公開日 平成7年(1995)10月24日

(51) Int.Cl.⁶

酸別配号

FΙ

技術表示箇所

C 2 2 C 21/00

E

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平6-70706

(71)出願人 000005290

(22)出顧日

平成6年(1994)4月8日

古河電気工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 恩田 時伯

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古

河電気工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 A J ブレージングシート

(57)【要約】

【構成】 芯材がSi0.05~1.2wt%、Fe0.05~0.8wt%、Cu0.1~1.0wt%、Mn0.3~1.5wt%を含有し残部Alと不可避的不純物とからなるAl合金、犠牲材がSi0.3~0.8wt%、Mg0.1~4.0wt%、Cu0.1~0.5wt%を含有し残部Alと不可避的不純物とからなるAl合金、ろう材がAl-Si系合金であるAlブレージングシート。

【効果】 耐蝕性が良好で強度も高いA 1 ブレージング シートになる。 1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芯材と、前記芯材の一方の面に被覆して なるろう材と、前記芯材の他方の面に被覆してなる犠牲 材とからなるA1ブレージングシートであって、前記ろ う材がAI-Si系合金であり、前記芯材がSiO. O 5~1. 2wt%, Fe0. 05~0. 8wt%, Cu 0.1~1.0wt%、Mn0.3~1.5wt%を含 有し残部Alと不可避的不純物とからなるAl合金であ り、かつ前記犠牲材がSiO. 3~0. 8wt%、Mg 有し残部AIと不可避的不純物とからなるAI合金であ るA 1 ブレージングシート。

【請求項2】 前記芯材にMg0.01~0.2wt% または/およびTi0.03~0.2wt%が含まれる 請求項1記載のA1ブレージングシート。

【請求項3】 前記芯材にZrO.03~0.3wt% または/およびCr0.03~0.3wt%が含まれる 請求項2記載のAlブレージングシート。

【請求項4】 前記犠牲材にZn0.4~4.0wt% が含まれる請求項1、2または3記載のA1ブレージン 20 グシート。

【請求項5】 前記犠牲材にMn0.3~1.6wt% が含まれる請求項4記載のAIブレージングシート。 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は自動車用ラジエタ等に用 いられる、耐蝕性向上を目的とする犠牲材が被覆された A1ブレージングシートに関する。

[0002]

【従来の技術】熱交換器の一種である自動車用ラジエタ は通常、図1に示すように冷却水を通すチューブ2、放 熱用のフィン1、ヘッダープレート3、樹脂タンク4等 から構成されている。従来はチューブ2やフィン1等の 部材にはCu系金属が使用されることが多かったが、近 年、軽量なAI系金属がこれに替わり使用される場合が 多くなってきた。上記部材の接合は通常、ろう付け等に よる場合が多く、この場合の製造方法は、先ずチューブ 2、フィン1、ヘッダープレート3等をA1ブレージン グシートで作り、組み立て後ろう付けする方法が通常で ある。なおAIブレージングシートとは、シート状のA 1合金からなる芯材に芯材より融点が低いろう材 (これ もA1合金である)を被覆(またはクラッド)したもの である。

【0003】ろう付けされるのはチューブ外面であるか らチューブ2としてはろう材が外周にくるようにAIブ レージングシートを丸めて溶接された電経管が使用され る。ところでチューブ2の中にはラジエタの使用中に冷 却水が流れるので、チューブ2は内面が冷却水により腐 蝕されやすい。 Cu系金属製チューブの場合ではさほど

面の腐蝕部分から深さ方向に進行しやすく、チューブ2 の内面の腐食による孔が貫通に至り、冷却水漏洩を招き かねない、という問題があった。

【0004】とのため近年、チューブ2の耐蝕性を向上 させる目的で、冷却水が通るチューブ2の内面に芯材よ り電位的に卑(自然電極電位が芯材より低い)なA1合 金(犠牲材)を被覆したものが使われている。つまりそ の犠牲材が優先的に腐蝕することで、犠牲材の下側にあ る芯材の深さ方向への腐蝕の進行を遅らせるのである。 0. 1~4.0 w t %、C u 0. 1~0.5 w t %を含 10 なおこのようなチューブの製造方法であるが、通常ろう 材が被覆された面の反対側の面に犠牲材(自然電極電位 が芯材より低いAI-Zn系合金が使われる場合が多 い)を被覆し、犠牲材側が内面になるように丸め、電縫 して管を作製する。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】近年はラジエタの小型 軽量化の要求が強く、ラジエタを構成するチューブ2や フィン1等の部材が益々薄肉化する傾向にある。しかし 当然の事ながら肉厚が薄い程、腐蝕による貫通孔の形成 時間が短くなるので、ラジエタを構成する部材の耐蝕性 の向上が望まれていた。特にチューブの場合、貫通孔が 空くと冷却水は漏れてしまうので深刻である。このため 従来から犠牲材の犠牲効果により芯材の腐蝕を遅延させ たAIブレージングシートが使用されていたのである。 【0006】当然のことながら、犠牲材としてはその肉 厚が厚い程、その腐蝕溶出までの時間が長くなり望まし いのであるが、犠牲材が厚いと、例え芯材を薄くしても チューブ2自体を薄肉化したことにならない。犠牲材が 薄くても十分な犠牲効果が発現するようにするには、犠 牲材自体の耐蝕性(自己耐蝕性)を向上させ、腐蝕溶出 するまでの時間を延ばすことが必要であった。また当 然、芯材自体の耐蝕性の向上も望まれていた。

【0007】一方、芯材の薄肉化を可能とするため、芯 材自体の強度向上も必要であるが、犠牲材の強度も無視 できない。チューブ2の機械的強度は特にA1ブレージ ングシートを構成する芯材の強度に影響するとはいえ、 芯材の薄肉化を補填するためにも、犠牲材の強度向上が 望まれていた。

【0008】しかしながら芯材や犠牲材の強度を向上さ せるには以下のような困難があった。先ず芯材について 述べる。従来から芯材としては、ろう付け工程において 溶解したり、大幅に特性劣化したりしない材料である必 要があるため、従来から芯材の材質にはSi、Mn、C u、Ti、Fe、Mg等を含有させたAl合金が使用さ れることが多かった。この芯材の強度を向上させるため には、例えば芯材に含有されるMg、Si、Cu等を多 くする方法が考えられる。しかしMgとSiを多くする とろう付け工程で芯材中の結晶粒界にMg、Siが析出 し、粒界腐蝕が生じやすくなるため、芯材の耐蝕性が劣 問題にはならなかったが、AI系金属の場合、腐蝕が表 50 化してしまう。また芯材に含まれるMgを多くすると、

ろう付け工程中にろう材にMgが拡散し、ろう付け工程 において用いる非腐蝕性フラックスと反応しろう付け性 が低下するという問題もある。

【0009】また芯材に含まれるCuとSiを多くした 場合は、ろう付け工程で芯材中の結晶粒界にCu、AI が析出し、粒界腐蝕が生じやすくなる。また芯材にCu やSiが多く含まれると、ろう付け工程で芯材中のCu やSiが犠牲材であるAl-Zn系合金に拡散し、拡散 した部分で犠牲材の自然電極電位が高まった結果、芯材 との電位差が減じ、犠牲材としての機能が劣化してしま う問題が発生する。この対策として犠牲材に含まれる乙 n量を増やして芯材との電位差を大きくさせる方法が考 えられる。しかしこの方法では、芯材に対する自然電極 電位が低くなるので犠牲材の強度が低下する上、自然電 極電位が低くなりすぎて、ろう材自体の腐蝕が早まると いう問題が生じてしまう。

【0010】次に犠牲材について述べる。通常、犠牲材 は芯材より肉厚が薄いものの、上述したようにその強度 向上が求められている。その方法として、例えば従来の 犠牲材(Al-Zn系合金)にSiを多く含有させる方 20 法が考えられる。しかしSi量を多くすると犠牲材の融 点が下がり、ろう付け工程において溶融してしまう危険 性が生じてしまう。

【0011】或いは犠牲材に含まれる乙n量を減らして 犠牲材の強度を高める方法も考えられる。しかし、そも そもZnは犠牲材が芯材の犠牲になって優先的に腐蝕す るように自然電極電位を下げるために添加しているもの であるから、乙n量を減らして犠牲効果を薄めては意味 がない。

[0012]

【課題を解決するための手段】本発明はかかる状況に鑑 み、鋭意研究を行った結果なされたもので、その目的 は、耐蝕性に優れ、同時に高い機械的強度を有するAI ブレージングシートを提供しようとするものである。即 ち本発明は、芯材と、前記芯材の一方の面に被覆してな るろう材と、前記芯材の他方の面に被覆してなる犠牲材 とからなるA1プレージングシートであって、前記ろう 材がA1-Si系合金からなり、前記芯材がSi0.0 5~1. 2 w t %, Fe 0. 0 5~0. 8 w t %, C u 0. 1~1. 0wt%、Mn0. 3~1. 5wt%を含 40 有し残部A1と不可避的不純物とからなるA1合金から なり、かつ前記犠牲材がSiO. 3~0. 8wt%、M g0. 1~4. 0wt%, Cu0. 1~0. 5wt%& 含有し残部Alと不可避的不純物とからなるAl合金か らなるA 1 ブレージングシートである。

【0013】また、前記芯材にMg0.01~0.2w t%または/およびTi0.03~0.2wt%が含ま れるAlブレージングシート、および前記芯材に更にZ ~0.3wt%が含まれるAlブレージングシートを提 50 寄与が期待できる。Mgは芯材を形成するAl合金中に

供する。

【0014】また、前記犠牲材にZn0.4~4.0w t%が含まれるAlブレージングシート、および前記犠 性材に更にMn 0. 3~1. 6 w t%が含まれるA 1 ブ レージングシートを提供する。

[0015]

【作用】本発明のA 1 ブレージングシートは、その芯材 がSi0. 05~1. 2wt%、Fe0. 05~0. 8 wt%, Cu0. 1~1. 0wt%, Mn0. 3~1. 5 w t %を含有しているので強度が高い。

【0016】上記含有する元素の内、MnとSi、Mn とFe、FeとSiとが各々金属間化合物を形成し、芯 材の強度向上に寄与する。Сиは芯材を形成するA1合 金中に固溶して強度を向上させる上、芯材の自然電極電 位を高める効果がある。以下にこれらの含有量について 説明する。先ずSiの含有量であるが、0.05~1. 2wt%がよい。0.05wt%未満では強度向上に寄 与が乏しく、1.2wt%を越えると、芯材の融点を低 下させ、ろう付け工程において芯材の溶解を招きかねな いからである。また1.2wt%を越えると、Siが 0.8 w t %程度犠牲材に拡散し犠牲材の耐蝕性を劣化 させてしまう。特性的に特に望ましいSiの含有量は 0.6~0.8wt%である。

【0017】次にFeの含有量は0.05~0.8wt %がよい。0.05wt%未満では強度向上に寄与が乏 しい。一方0.8 w t %を越えて添加すると、芯材の鋳 造時に生ずる晶出物は巨大になり、ろう付け工程におけ る再結晶粒径は小さくなるが、こうなるとろう付け工程 においてろう材が芯材中に拡散しやすくなり、ろう付け 性の劣化を招いてしまう。特性的に特に望ましいFeの 含有量は0.2~0.4 w t % である。

【0018】MnはSiやFeと金属間化合物を形成し 強度を向上させるが、その含有量は0.3~1.5wt %がよい。0.3wt%未満では強度向上に寄与が乏し く、1.5 w t %を越えると芯材の加工性が低下してし まうからである。

【0019】Cuの含有量は0.1~1.0wt%がよ い。0.1 w t %未満では固溶による強度向上に寄与が 乏しい。またCuの添加は芯材の自然電極電位を上昇さ せる効果があるが、0.1 w t %未満ではこの効果が乏 しい。一方、1.0wt%を越えると、ろう付け工程で 芯材中の結晶粒界にCu、Alが多く生じて芯材の耐蝕 性を劣化させる上、Cuがろう付け工程において犠牲材 に拡散しやすくなる。犠牲材にCuが多く拡散すると、 犠牲材の自然電極電位が高くなってしまうので望ましく ない。

【0020】上記のような芯材に更にMg0.01~ 0. 2wt%または/およびTi0. 03~0. 2wt %を含ませると、添加したMgやTiによる強度向上の

られる。

固溶して強度を向上させる他、Siと金属間化合物を形 成して強度を向上させる。その含有量が0.01wt% 未満では強度向上に寄与が乏しく、0.2 w t %を越え るとろう付け工程において非腐蝕性フラックスと反応し てろう付け性が劣化してしまう。 Ti は芯材の鋳造時の 微細化剤の機能を有し、0.01wt%未満ではその機 能が乏しく、0.2wt%を越えると、芯材の圧延等の 加工性が劣化してしまう。

【0021】上記のような含有量でSi、Fe、Cuお よびMnと、Mgまたは/およびTiとを含んだ芯材に 10 更にZrO. 03~0.3wt%または/およびCr 0. 03~0. 3wt%を含ませると、ZrやCrによ る強度向上が期待できる。ZrやCrはAl, ZrやA 1, Cr等の微細な金属間化合物を形成し強度を向上さ せる。その含有量は何れも0.03wt%以上がよく、 それ未満では強度向上に寄与が乏しい。一方、0.3 w t%を越えると芯材の鋳造時に鋳造割れを起こしやすく なるので、含有量は0.03~0.3 w t %がよい。 【0022】次に本発明のAIブレージングシートの犠

性材について説明する。犠牲材は芯材の一方の面に被覆 20 Fe系の析出物を形成し、Feの拡散を抑制し、Al, されており、AIブレージングシートの腐蝕が深さ方向 に進行することを抑制する役割を持つ。本発明における 犠牲材は、SiO. 3~0. 8wt%、MgO. 1~ 4. 0wt%、Cu0. 1~0. 5wt%を含有してい る。Siは犠牲材に固溶し強度向上に寄与する。その含 有量は0.3~0.8 w t %がよく、0.3 w t %未満 では強度向上に寄与が乏しく、0.8 w t %を越える と、犠牲材の耐蝕性が劣化する上、融点が下がりろう付 け工程において溶融する危険性が増し望ましくない。

【0023】Mgは犠牲材に固溶することで強度を向上 30 ために丸めた際、犠牲材が割れてしまうことがある。 させる他、芯材が犠牲材よりSiを多く含有している場 合、ろう付け工程において芯材から拡散進入してくるS iとMg、Siを形成し、芯材から入り込むSiが犠牲 材中に広く拡散するのを抑制する。またMg、Siは犠 牲材であるA 1 合金より自然電極電位が低く、犠牲材の 犠牲効果を促進する。その含有量であるが0.1~4. 0wt%がよく、0.1wt%未満では強度向上に寄与 が乏しく、また上記したSiの拡散の抑制にも寄与が乏 しくなる。一方、4.0wt%を越えると、Mgが芯材 に拡散し、芯材中でMg, Siが生成され、その粒界腐 40 蝕により耐蝕性が劣化する。

【0024】Cuは犠牲材に固溶することで強度向上に 寄与する。その含有量は0.1~0.5 wt%がよい。 0. 1 w t %未満では強度向上に寄与が乏しく、0.5 wt%を越えると犠牲材の自然電極電位が上昇して犠牲 効果が低下してしまう。

【0025】上記のような含有量でSi、MgおよびC uを含んだ犠牲材に更にZnを含ませると、Znが固溶 することで犠牲材の自然電極電位を下げ、犠牲効果を高 める。その含有量は0.4~4.0wt%がよく、0.

4 w t %未満では犠牲効果の向上が不十分で、4.0 w t%を越えると犠牲材の自己耐蝕性が悪くなりすぎる。 【0026】上記のような含有量でSi、Mg、Cuお よび乙nを含んだ犠牲材は強度も高く、犠牲材としての 効果も高いものであるが、この犠牲材に更にMnを添加 すると、強度が向上するのに加え、犠牲材の自己耐蝕性 が向上する。これはAI合金中に不可避的不純物として 微量含有されやすいFeの悪影響をMnの添加によって 低減すると共に強度を向上させる効果があるためと考え

【0027】Mn添加の効果については、以下のような ものであると推定される。一般にFeは工業材料として はAl合金中に不純物として含有されやすく、コストの 観点で微量含有したFeを除去することは難しい。そし てこのFeは犠牲材 (Al-Zn合金)中でAl, Fe 等の形で析出し、その析出物の近傍が腐蝕することで犠 性材の自己耐蝕性を劣化させることが知られている。と のようなFeの影響はMnの添加によって改善できると 考えられる。その機構はMnは犠牲材中でAl-Mn-Fe等の析出を抑制するものと推定できる。また、前述 のAI-Mn-Fe系の析出物が分散することで犠牲材 の強度が向上する効果も期待できる。なお、工業的Al 材料には通常、不純物として不可避的に混入するFeは 0. 7wt%未満であることが望ましい。

【0028】しかしてMnの添加量であるが、上記自己 耐蝕性向上の効果の点で、0.3~1.6 w t %がよ い。0.3 w t %未満ではこの効果が不十分で、1.6 wt%を越えると、加工性が低下し、電縫管を作製する

【0029】また本発明のAlブレージングシートのろ う材は、特に限定するものではないが、JIS4045 合金等、通常のろう材が使用できる。

[0030]

【実施例】

本発明例、比較例および従来例

芯材および犠牲材の組成を表1~3に示す。ろう材はJ IS4045合金である。表に示す組成の芯材、犠牲 材、ろう材をそれぞれ別個に鋳造、均質化処理(600 ℃×9時間)してから、芯材の一方の面に犠牲材を他方 の面にろう材をクラッド圧延(590℃)し、更に熱間 圧延および冷間圧延によって厚さ0.3mmにしてか ら、これにJISH14調質の熱処理を施してAIブレ ージングシートを製造した。なお犠牲材、芯材、ろう材 のクラッド率はそれぞれ10%、77%、13%であ る。

【0031】製造したA1ブレージングシートの成形性 を調べるために、電経管を作製する場合と同様の条件で 丸めてみた。その結果、比較例No77については、犠 50 牲材に割れが生じ、No89については芯材に割れが生

12

	Na	引强強度 (VPa)	芯材電位 (A)	键性材電位 (B)	電位差 (A-B) (mV)	最大孔深さ (μm)	備考	+
本契明例	123456789911211151612898288888888888888888888888888888888	86676216406727906767676226766666999666999616828555656875656577768667677676871087509875765686	00000000000000000000000000000000000000	00000000000000000000000000000000000000	99900000000000000000000000000000000000	000000000000000000000000000000000000000		

[0038]

【表5】

14

	Να	引張強度 (MPa)	岩材電位 (A)	機性材電位 (B)	電位差 (A-B) (aV)	最大孔深さ (μm)	備考
本発明例	**************************************	2229906690962171711211 21177916020330443151 12222222222222222222222222222222222	-6870000 -67722000 -7722000 -772200 -772200 -772200 -772200 -772200 -67700 -67700 -77000 -77000 -77000	00000000000000000000000000000000000000	1500 1500 11100 11100 11100 11100 11300 11300 11300 11300 11300 11300 11300 11300 11300	55588888886666766888	
出数图	6886112111561789858888888888888888888888888888888888	1 3 8 1 1 8 6 1 2 0 6 6 1 7 6 6 1 2 0 1 2 7 1 1 8 6 1 2 7 1 1 2 6 6 1 1 2 7 1 1 2 6 6 1 1 2 7 1 1 2 6 6 1 1 2 7 1 1 2 6 6 1 1 2 7 1 1 2 6 6 1 1 2 7 1 1 2 6 6 1 1 2 7 1 1 2 6 6 1 1 2 7 1 1 2 6 6 1 1 2 7 1 1 2 6 6 1 1 2 7 1 1 2 6 6 1 1 2 7 1 1 2 6 6 1 1 2 7 1 1 2 6 6 1 1 2 7 1 1 2 6 6 1 1 2 7 1 1 2 6 6 1 1 1 2 7 1 1 2 6 6 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	-690 -720 -720 -650 -720 -720 -720 -720 -730 -730 -730 -730	- 8 3 0 - 8 7 0 - 7 6 9 0 - 6 8 0 - 7 7 0 - 7 6 0 - 7 5 0 - 8 3 0 - 8 3 0 - 8 0 0 - 7 8 0 0 - 9 0 0 - 7 6 0 - 7 6 0 - 8 0 0 - 8 0 0 - 7 6 0 - 8 0 0	1 4 0 1 6 0 4 0 1 7 0	O風語遊 通 選通 語 OO過通過通過 1 質 質 8 6 質質質質	世界異談的有 世界異談的有 機性材 消留

[0039]

* *【表6】

	No.	引張強度 ()Pa)	芯材種位 (A)	機性材質位 (B)	電位差 (A-B) (aV)	最大孔深さ (μm)	備 考
比較例	99 55 55 55 55	1 4 7 1 6 1 1 4 7 1 5 6 1 4 2 1 5 6	-710 -710 -710 -710 -710 -710	-800 -790 -800 -760 -790 -800	90 30 90 50 30 90	贯通 貫通 貫通 貫通 貫通 貫通	粒界腐蝕有
従来例	96 97 98 99	118 128 137 142	-720 -700 -700 -700	-850 -790 -790 -790	1 3 0 9 0 9 0 9 0	6 0 8 0 8 0 8 0	

【0040】表4~6から明らかなように、本発明例は何れも従来例に比べ引張強度が高くなった。また腐蝕による孔で貫通したものはなかった。一方従来例は最大孔深さは本発明例と同等になったが、引張強度は本発明例より小さいものであった。また比較例の中には高い引張強度を有するものもあるが、それらは全て最大孔が貫通してしまった。表4~6から本発明例は引張強度も高く、耐食性にも優れるものであることが明白である。

[0041]

【効果】以上説明したように本発明のA 1 ブレージング シートは、機械的強度や耐蝕性が高い優れた特性を有す 50

【0040】表4~6から明らかなように、本発明例は 40 る信頼性の高いもので、自動車用ラジエタ等の軽量化を 同れも従来例に比べ引張強度が高くなった。また腐蝕に 促進する等、産業上著しい貢献をなすものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 自動車用ラジエタの要部を示す一部断面斜視 図である。

【符号の説明】

- 1 フィン
- 2 チューブ
- 3 ヘッダプレート
- 4 樹脂タンク

(図1)

